

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Dezember 2001 (06.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/92374 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08G 77/46**, 77/388, A61K 6/10, 6/093, C08L 83/12

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NOWAK, Reinhold** [DE/DE]; Am Herrnacker 5, 82276 Adelshofen (DE). **ZECH, Joachim** [DE/DE]; Kolpingstrasse 61c, 86916 Kaufering (DE). **BISSINGER, Peter** [DE/DE]; Vorhölzerstrasse 10, 86911 Diessen (DE). **WANEK, Erich** [DE/DE]; Eschenstrasse 15, 86916 Kaufering (DE). **ECKHARDT, Gunther** [DE/DE]; Hurtenstrasse 8, 82346 Frieding (DE). **LECHNER, Günther** [DE/DE]; Am Teilsrain 3, 82237 Wörthsee (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06141

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Mai 2001 (30.05.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 26 852.8 31. Mai 2000 (31.05.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **3M ESPE AG** [DE/DE]; ESPE Platz, 82229 Seefeld (DE).

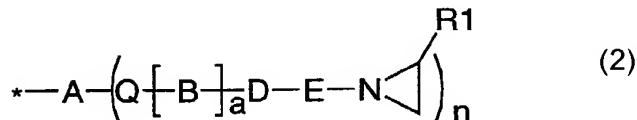
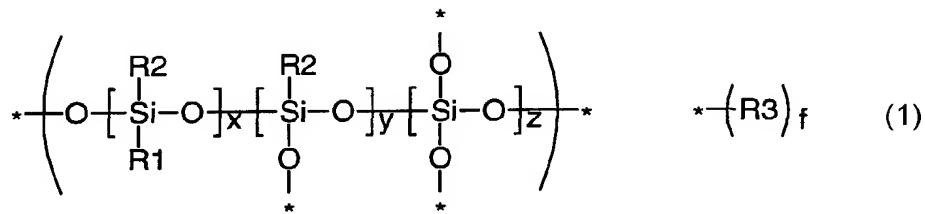
(74) Gemeinsamer Vertreter: **3M ESPE AG**; ESPE Platz, 82229 Seefeld (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: N-ALKYL AZIRIDINE BLOCK COPOLYMERS AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: N-ALKYL-AZIRIDINOBLOCKCOPOLYMERE UND DEREN VERWENDUNG



**WO 01/92374 A1 (57) Abstract:** The invention relates to N-alkyl aziridine block copolymers of the general structure (1), wherein R1 represents H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkinyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> alkaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> aralkyl or C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> cycloalkyl and these groups can be substituted with Cl or F partially, completely or in a mixed manner and/or may contain 0 to 5 heteroatoms selected from O, N, S; R2 represents a group selected from R1 and/or R4; R3 represents SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub> or SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>4</sub>, wherein R4 represents a group of the general formula (2), wherein A represents an (n+1) radical saturated, unsaturated or aromatic, linear, branched or cyclic hydrocarbon group that may contain 0 to 5 heteroatoms selected from O, N, S and that comprises 1 to 18 carbon atoms; B is selected from O, S, NR<sub>1</sub>; D is selected from C(O)O, C(O)NR<sub>1</sub>, C(O), C(S)NR<sub>1</sub>, CH<sub>2</sub>; E represents a diradical saturated or unsaturated, linear, branched or cyclic hydrocarbon group that may contain 0 to 5 heteroatoms selected from O, N, S, and that comprises 0 to 18 carbon atoms; Q represents an  $\alpha,\omega$ -radical polyether chain of the general formula (3):  $[-O-C_gH_{2g}]_h$ , wherein g is 2 to 20; h is 1 to 1000; a is 0 or 1; f is an integer from 2 to 1000; n is an integer from 1 to 10; and x, y, z each represents 0 or an integer, the sum of which should range between 1 and 10000, with the proviso that if x is larger 0, y or z is smaller or equal x. The invention also relates to the use of the inventive copolymers.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft N-Alkylaziridinoblockcopolymere der allgemeinen Struktur (1). R<sub>1</sub> = H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkinyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Alkaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl und diese Reste teilweise, ganz oder gemischt mit Cl oder F substituiert sein können und/oder 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten können; R<sub>2</sub> = einen Rest aus der Gruppe R<sub>1</sub> und/oder R<sub>4</sub>; R<sub>3</sub> = SiR<sub>1</sub>R<sub>3</sub> oder SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>4</sub> mit: R<sub>4</sub> = ein Vertreter der allgemeinen Formel (2), worin: A = ein (n + 1)-fach radikalischer gesättigter, ungesättigter oder aromatischer, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten kann und 1 bis 18 Kohlenstoffatome umfasst; B = ein Vertreter der Gruppe: O, S, NR<sub>1</sub>; D = ein Vertreter der Gruppe: C(O)O, C(O)NR<sub>1</sub>, C(O), C(S)NR<sub>1</sub>, CH<sub>2</sub>; E = ein 2-fach radikalischer gesättigter oder ungesättigter, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S, enthalten kann und 0 bis 18 Kohlenstoffatome umfasst; Q = eine  $\alpha$ - $\omega$ -radikalische Polyetherkette der allgemeinen Formel (3):  $-[O-C_gH_{2g}]_h-$ , wobei bedeuten: g = 2 bis 20; h = 1 bis 1000; a = 0 oder 1; f = eine ganze Zahl von 2 bis 1000; n = eine ganze Zahl von 1 bis 10; sowie x, y, z: jeweils entweder 0 oder ganze Zahlen darstellen, deren Summe zwischen 1 und 10.000 liegen soll, mit den Einschränkungen, dass, wenn x grösser 0 ist, y oder z kleiner oder gleich x sein soll; und deren Verwendung.

- 1 -

## N-Alkyl-Aziridinoblockcopolymere und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft N-Alkyl-Aziridinoblockcopolymere und deren Verwendung, insbesondere in dentalen Zubereitungen.

5

Unter N-Alkyl-Aziridinoblockcopolymeren im Sinne dieser Erfindung sind ölige oder harzartige Polymere gemeint, die über einen Silikon-Kernblock verfügen, der mit mehreren Polyetherblöcken verbunden ist, an deren jeweilig anderem Ende wiederum Aziridinogruppen angeknüpft sind.

10

Hochpräzise elastische Abformmaterialien, die sich durch hohe Abformgenauigkeit, hohe Formbeständigkeit und gute Detailwiedergabe auszeichnen, sind beispielsweise Materialien auf der Basis von Agar-Agar, Polysulfiden, Polyethern oder additionsvernetzenden Silikonen.

15

Bei den additionsvernetzenden Silikonabformmaterialien wird die Härtung durch Reaktion eines Polysiloxans mit Vinylendgruppen mit einem Polysiloxan mit Si-H-Gruppen mittels Platinkatalysatoren erreicht. Die so erhaltenen Abdrücke zeichnen sich durch sehr gute elastische Eigenschaften und hohe Lagerbeständigkeiten aus.

20

Nachteilig bei diesen Materialien ist schon immer die geringe Hydrophilie gewesen, die zu geringer Zeichnungsschärfe aufgrund eines schlechten Anfließvermögens führt.

25

Zur Verbesserung des hydrophilen Verhaltens von Silikonabdruckmaterialien werden den additionsvernetzenden Silikonabdruckmaterialien hydrophilerende Zusätze hinzu gefügt. Die so erzielte bessere Benetzbarkeit ist jedoch auch mit einer erhöhten Wasseraufnahme beim Kontakt mit feuchten Medien verbunden, was eine verschlechterte Dimensionsstabilität und verstärkte Wasserstoffentwicklung zur Folge haben kann.

30

- 2 -

Bei den reinen Polyethermaterialien werden aziridinhaltige Substanzen polymerisiert, wie sie in den US-A-34 53 242 und 40 93 555 oder auch in der DE-A-43 06 997 beschrieben sind. Zur Initiierung der Polymerisation sind beispielsweise die aus der US-A-41 67 618 bekannten Sulfoniumsalze gut geeignet. So  
5 hergestellte Polyetherabformmaterialien weisen natürliche hydrophile Eigenschaften auf.

Es gab verschiedene Ansätze, die hydrophilen Eigenschaften der Polyether mit den guten elastischen Eigenschaften der Silikone zu kombinieren:

10

In der DE-A-37 41 575, DE-A-40 19 249, DE-A-40 10 281 sowie in der DE-A-38 38 587 sind Massen auf der Basis einer platinkatalysierten Additionsreaktion einer Si-H-Komponente mit einem ungesättigten Polyether beschrieben. Der ungesättigte Polyether ist im Gegensatz zu additionsvernetzenden Silikonen in der Regel der  
15 Hauptbestandteil, welcher der Matrix eine hydrophile Charakteristik verleiht.

In der DE-A-40 19 249 sind härtbare Massen beschrieben, die neben ungesättigten Polyethern mit endständigen Alkenylresten auch die Umsetzungsprodukte solcher substituierter Polyether mit Oligosiloxanen mit mindestens zwei Si-H-Gruppen im  
20 Molekül sowie Platinkatalysatoren als Hauptbestandteile enthalten.

Zur Erlangung ausreichender Lagerfähigkeit ist es notwendig, die reaktiven Bestandteile räumlich voneinander zu trennen. Hierbei können die Si-H-Verbindung und der für eine Aushärtung bei Raumtemperatur erforderliche Platinkatalysator  
25 nicht in einer Paste vereinigt werden, da es zur Zersetzung der Si-H-Verbindung kommt.

- 3 -

Im Zuge einer Lagerung über einen Zeitraum von mehreren Wochen bis Monaten zeigt sich jedoch das Problem, dass auch eine Katalysatorkomponente, bei der der Platinkatalysator mit dem ungesättigten Polyether zusammen vorliegt, eine nicht befriedigende Lagerstabilität aufweist.

5

Für den Zahnarzt oder den Techniker besteht allerdings die Notwendigkeit, eine Abformmasse zur Verfügung zu haben, die lagerfähig ist und deren Anwendbarkeit über einen Zeitraum von mehreren Monaten bis Jahren gewährleistet ist.

10 In DE-A-40 10 281 wird daher ein Zusatz von Antioxidantien zur Erhöhung der Lagerstabilität vorgeschlagen. Jedoch wird auch dadurch nur eine nicht zufriedenstellende Langzeit-Lagerstabilität erreicht.

15 In der DE-A-197 19 438 werden additionsvernetzende Polyether-Abformmaterialien beschrieben, die sich durch eine gute Lagerstabilität der Katalysatorkomponente sowie der Basiskomponente als auch der ausgehärteten Dentalmasse auszeichnen. Nachteilig an diesen Dentalmassen ist das niedrige Niveau der mechanischen Eigenschaften, so dass sie nur eingeschränkt für die dentale Abformung einsetzbar sind.

20

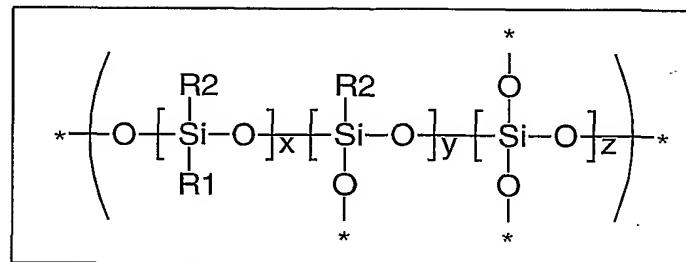
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Massen bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen.

25 Diese Aufgabe wurde gelöst durch N-Alkylaziridinoblockcopolymere als Basis für die Herstellung von härtbaren Massen, die in den Ansprüchen beschrieben sind.

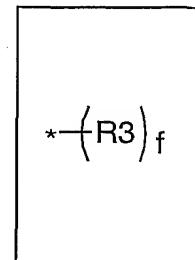
30 Die Einzelkomponenten der daraus hergestellten Massen weisen eine gute Lagerbeständigkeit auf. Beispielsweise wird bei der Verwendung als Dentalmassen eine hohe Abformgenauigkeit erzielt. Im ausgehärteten Zustand zeichnen sich diese durch gute mechanische Eigenschaften aus.

- 4 -

Die erfindungsgemäß eingesetzten N-Alkylaziridinoblockcopolymere haben die nachfolgend dargestellten allgemeinen Strukturen gemäß Formel (1):



(1.1)



(1.2)

5

(1)

wobei bedeuten:

R1 = H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkinyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Alkaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl und diese Reste teilweise, ganz oder gemischt mit Cl oder F substituiert sein können und/oder 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten können; bevorzugt sind: H, Methyl, Ethyl, Ethenyl, Propenyl, Phenyl, Tollyl, 2-Ethylphenyl, Cyclohexenyl;

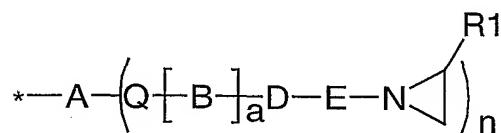
R2 = einen Rest aus der Gruppe R1 und/oder R4;

R3 = SiR<sub>1</sub><sub>3</sub> oder SiR<sub>1</sub><sub>2</sub>R4

15

mit:

R4 = ein Vertreter der allgemeinen Formel (2):



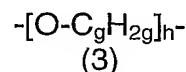
(2)

worin:

A = ein (n + 1)-fach radikalischer gesättigter, ungesättigter oder aromatischer, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten kann und 1 bis 18 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst;

- 5 -

B = ein Vertreter der Gruppe: O, S, NR1;  
 D = ein Vertreter der Gruppe: C(O)O, C(O)NR1, C(O), C(S)NR1, CH<sub>2</sub>;  
 E = ein 2-fach radikalischer gesättigter oder ungesättigter, linearer,  
 verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5  
 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S, enthalten kann und 0 bis 18  
 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatome umfasst;  
 Q = eine  $\alpha$ ,  $\omega$ -radikalische Polyetherkette der allgemeinen Formel (3):



wobei bedeuten:

g = 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 7;  
 15 h = 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500, besonders bevorzugt 1 bis 200;  
 a = 0 oder 1;  
 f = eine ganze Zahl von 2 bis 1000, bevorzugt 2 bis 100, besonders  
 bevorzugt 2 bis 50;  
 n = eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders  
 bevorzugt 1 bis 3;

sowie

x, y, z: jeweils entweder 0 oder ganze Zahlen darstellen, deren Summe zwischen 1  
 und 10.000, bevorzugt zwischen 1 und 1.000 und besonders bevorzugt  
 zwischen 10 und 500 liegen soll, wobei die mittlere Molmasse M<sub>n</sub> der  
 25 Produkte bevorzugt zwischen 500 und 50.000 und besonders bevorzugt  
 zwischen 1.000 und 20.000 liegen kann,

mit den Einschränkungen, dass, wenn x größer 0 ist, y oder z kleiner oder  
 gleich x, bevorzugt kleiner oder gleich 0,05 mal x und besonders bevorzugt  
 30 0,02 mal x sein soll.

Das Symbol „\*“ in der Formel (1.2) bedeutet, dass die so markierte Valenz mit den  
 mit „\*“ markierten Positionen des Fragments (1.1) verknüpft wird.

- 6 -

Von den jeweils x Resten von R2 können bis zu 0,5 mal x Reste R4 bedeuten, die anderen bedeuten R1.

5 Im Fall von  $y + z = 0$  liegen lineare Polysiloxane, im Fall von  $y + z > 0$  verzweigte Polysiloxane vor, wobei Formel (1) insofern zu verstehen ist, als das Polymer in diesem Falle sowohl D-, als auch T- und / oder Q-Einheiten im Sinne der Silikon-Nomenklatur enthalten kann, die im Molekül an beliebiger Stelle stehen können und an den Anknüpfungspunkten der T- und Q-Einheiten beliebig lange D-Ketten  
10 aufweisen deren summarische Länge x D-Einheiten beträgt.

Jede Nennung des Restes R1 bedeutet lediglich die Entnahme aus der unter R1 getroffenen Auswahl, verschiedene Nennungen können an jedem unterschiedlichen Substitutionspunkt und auch an jeder Wiederholungseinheit einer polymeren  
15 Formel, unterschiedliche Reste R1 bedeuten. Das bedeutet, dass mit dem Faktor  $-(SiOR_1R_2)_x-$  sowohl Homopolymere mit einem definierten R1 und R2 als auch Copolymeren von Silikonen unterschiedlicher Reste R1 und R2 gemeint sind, wobei x jedoch die Anzahl aller damit umfassten Silicium-Atome ohne Einbeziehen der getroffenen Auswahl an Resten R1 und R2 bedeutet. Analoges gilt sinngemäß auch  
20 für den Faktor  $-(SiR_2(O^*))_y-$  und R3.

Im allgemeinen sind keine polymereinheitlichen Polysiloxan-Grundketten vorhanden. In Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren kann die Polydispersität ( $M_w/M_n$ ) 1,1 bis 20 und bevorzugt 1,2 bis 10 betragen.  
25

In Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren kann die Polydispersität der Polyetherblöcke 1,1 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10 betragen.

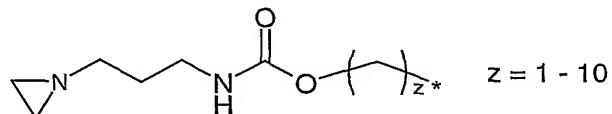
Der Polyetherblock kann ein Homopolymer, ein Copolymer oder auch ein  
30 Terpolymer sein. Die Mischpolymerisate können alternierend oder statistisch aufgebaut sein bzw. alternierende und statistische Mischpolyetherblöcke besitzen, die ggf. mit Homopolymer-Polyetherblöcken verbunden sind.

- 7 -

Bevorzugte Polyetherblöcke sind Polytetrahydrofuran, Polypropylenoxid, statistische Copolymeren aus Ethylenoxid und Tetrahydrofuran, aus Propylenoxid und Tetrahydrofuran, aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Blockcopolymere aus  
 5 Ethylenoxid und Propylenoxid und statistische Terpolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Tetrahydrofuran.

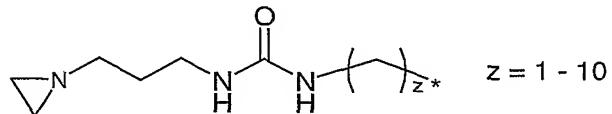
Bevorzugte Vertreter der Formel (2) sind, wobei neben den N-Alkyl-ethylenimin-Derivaten auch die N-Alkyl-propylenimin-Derivate gemeint sind:

10



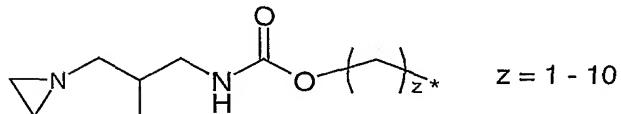
aus: A =  $(CH_2)_z$ ; B = O; D = C(O)NR1 (mit R1 = H); E = 1,3-propandiyl; a = 1;  
 n = 1

15

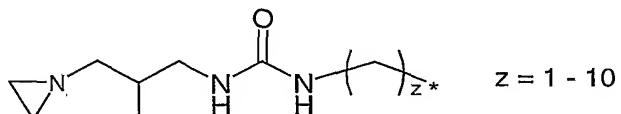


aus: A =  $(CH_2)_z$ ; B = NH; D = C(O)NR1 (mit R1 = H); E = 1,3-propandiyl;  
 a = 1; n = 1

20



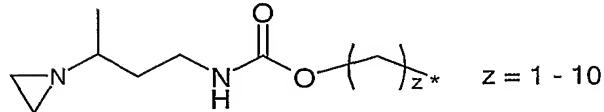
aus: A =  $(CH_2)_z$ ; B = O; D = C(O)NR1 (mit R1 = H);  
 E = 2-methyl-1,3-propandiyl; a = 1; n = 1



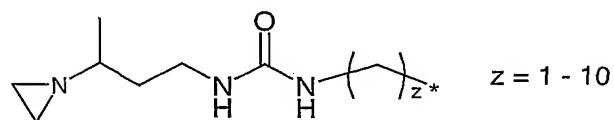
aus: A =  $(CH_2)_z$ ; B = NH; D = C(O)NR1 (mit R1 = H);

- 8 -

E = 2-methyl-1,3-propandiyl; a = 1; n = 1

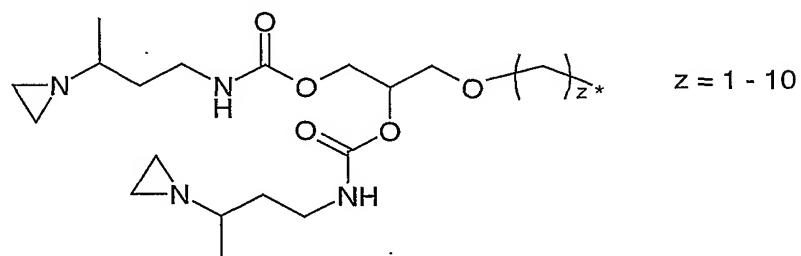


aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = O; D = C(O)NR1 (mit R1 = H); E = 1,3-butandiyl; a = 1; n = 1  
5



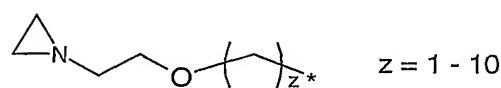
aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NR1 (R1 = H); D = C(O)NR1 (mit R1 = H);  
E = 1,3-butandiyl; a = 1; n = 1

10



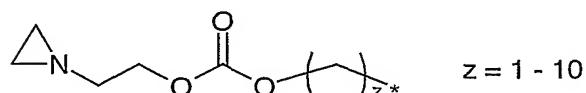
aus: A = 3-oxa-heptan-1,2,7-triyl (für z=3); B = O; D = C(O)NR1 (mit R1 = H);  
E = 1,3-butandiyl; a = 1; n = 2

15



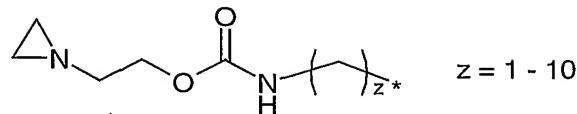
aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = O; D = CH<sub>2</sub>; E = methandiyl; a = 1; n = 1

20

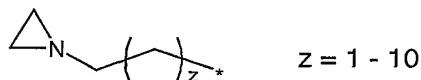


aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = O; D = C(O)O; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

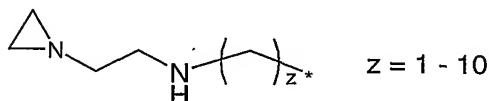
- 9 -



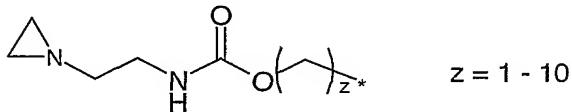
aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = O; D = C(O)O; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1



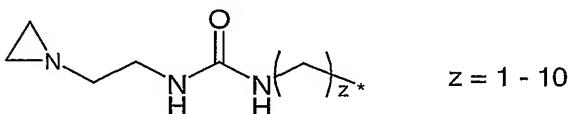
5 aus: A =  $(\text{CH}_2)_{z+1}$ ; D = CH<sub>2</sub>; E = CH<sub>2</sub>; a = 0; n = 1



aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NH; D = CH<sub>2</sub>; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

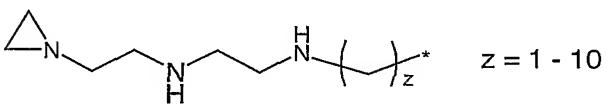


10 aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NH; D = C(O)O; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

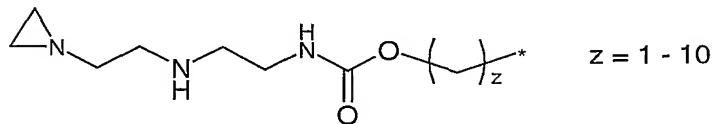


aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NH; D = C(O)NH; E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

15

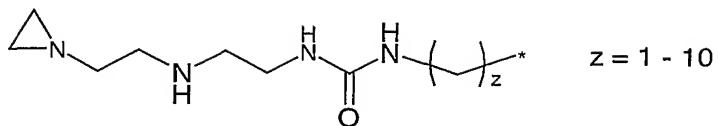


aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NH; D = CH<sub>2</sub>; E = 2-aza-1,4-butandiyl; a = 1; n = 1

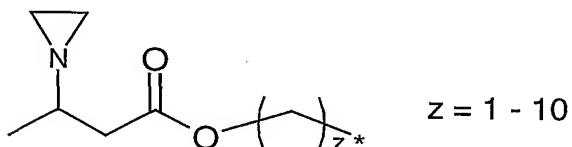


20 aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NH; D = C(O)O; E = 2-aza-1,4-butandiyl; a = 1; n = 1

- 10 -

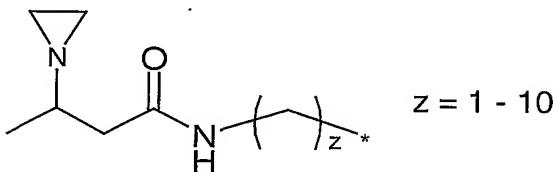


aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NH; D = C(O)NH; E = 2-aza-1,4-butandiyil; a = 1; n = 1



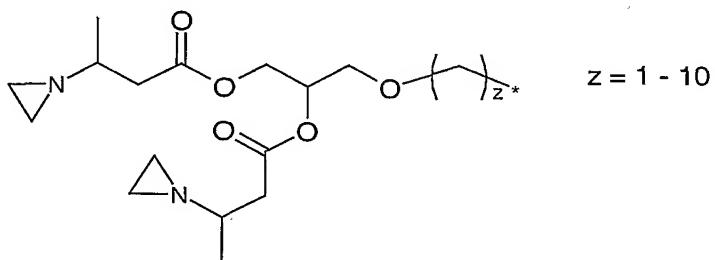
5

aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = O; D = C(O); E = 2-methyl-1,2-propandiyil; a = 1; n = 1

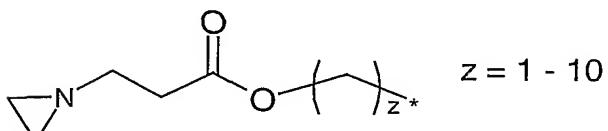


aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NH; D = C(O); E = 2-methyl-1,2-propandiyil; a = 1; n = 1

10



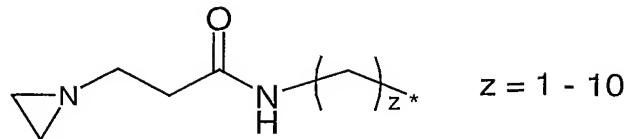
aus: A = 3-oxa-heptan-1,2,7-triyl; B = O; D = C(O);  
E = 2-methyl-1,2-propandiyil; a = 1; n = 2



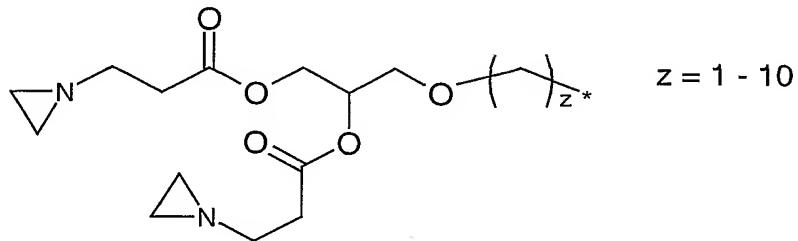
15

aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = O; D = C(O); E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

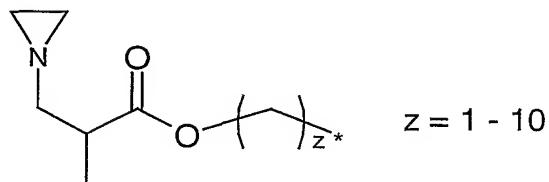
- 11 -



aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NH; D = C(O); E = 1,2-ethandiyl; a = 1; n = 1

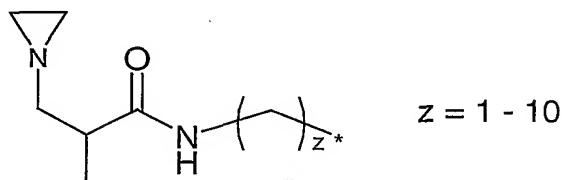


5 aus: A = 3-oxa-heptan-1,2,7-triyl; B = O; D = C(O); E = 1,2-ethandiyl;  
a = 1; n = 2

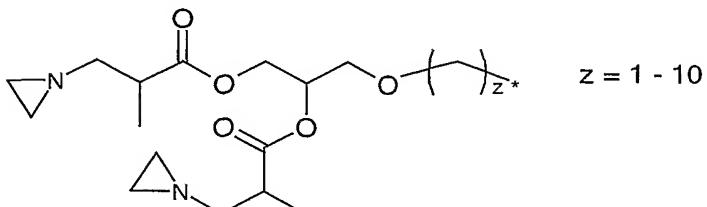


aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = O; D = C(O); E = 1-methyl-1,2-propandiyl; a = 1; n = 1

10



aus: A =  $(\text{CH}_2)_z$ ; B = NH; D = C(O); E = 1-methyl-1,2-propandiyl; a = 1; n = 1



15 aus: A = 3-oxa-heptan-1,2,7-triyl; B = O; D = C(O);

- 12 -

E = 1,-methyl-1,2-propandiyl; a = 1; n = 2

Die erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinoblockcopolymere können Molmassen im  
5 Bereich von 500 bis 50.000 g / Mol, bevorzugt von 1000 bis 30.000 g / Mol und  
besonders bevorzugt im Bereich von 3000 bis 20.000 g / Mol aufweisen. Sie  
besitzen mindestens eine und vorzugsweise bis zu zehn N-Alkylaziridinogruppen im  
Molekül. Die Verwendung von Gemischen von N-Alkylaziridinoblockcopolymeren  
mit unterschiedlicher Molmasse und unterschiedlicher Anzahl von N-  
10 Alkylaziridinogruppen ist möglich und wird zur Einstellung der Eigenschaften von  
daraus formulierten Massen genutzt.

Zur Einstellung der jeweils gewünschten Netzwerkstruktur können die  
erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinoblockcopolymere stark unterschiedliche  
15 Aziridinoäquivalentmassen besitzen, wobei der Bereich von 250 bis 25.000  
g/Äquivalent und besonders von 400 bis 10.000 g/Äquivalent bevorzugt ist.

Prinzipiell wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen N-  
Alkylaziridinoblockcopolymere so verfahren, dass ein käuflich erhältliches  
20 funktionalisiertes Polysiloxan in einem oder mehreren Schritten zum Aziridino-Block-  
Copolymeren umgesetzt wird. Statt die käuflich erhältlichen funktionalisierten  
Polysiloxane als solche einzusetzen, können diese auch in sich, als Mischung  
und/oder als Mischung mit Silikonrohstoffen durch Äquilibrierung, Polymerisation,  
Copolymerisation, Depolymerisation etc. in bekannter Art (siehe P. Kochs in  
25 Houben-Weyl, Bd. E20, S. 2219 ff.) verändert und erst danach zum Aziridino-Block-  
Copolymeren funktionalisiert werden. Eine Vielzahl von bevorzugten Vertretern  
solcher funktionalisierten Silikonöle können beispielsweise im Katalog „Reactive  
Silicones“ der Firma Gelest gefunden werden. Sie können jedoch auch nach  
literaturbekannten Vorschriften selbst hergestellt werden, beispielsweise gemäß H.  
30 R. Kricheldorf (Ed.) „Silicon in Polymer Synthesis“ Springer 1996, Chapt. 3.  
Besonders geeignet zur Funktionalisierung sind Hydrido-, Hydroxyalkyl- und  
Aminoalkyl-funktionalisierte Siloxane.

Solche funktionalisierten Silikone können dann auf verschiedenen Wegen zu den erfindungsgemäßen Polyether-Silikon-Blockcopolymeren umgewandelt werden. Bevorzugt sind aus Stabilitätsgründen dabei Blockcopolymere, bei denen

5 Verknüpfungen über hydrolytisch instabile Si-O-C-Bindungen zugunsten von hydrolytisch stabilen Si-C-Bindungen vermieden werden. Blockcopolymere mit Si-O-C-Bindungen sind dagegen aus Kostengründen bevorzugt, da hier von den sehr preisgünstigen Silanol-terminierten Silikonölen ausgegangen werden kann. Die Anknüpfung von Polyetherblöcken kann beispielsweise durch kationische

10 Ppropfpolymerisation von cyclischen Ethern oder Gemischen solcher auf Silikonkörper mit protischen Endgruppen erfolgen. Eine andere Möglichkeit ist die Verknüpfung von Chlorformiaten, Chloroxalaten oder andere Halbester-/Halbamidsäurechloriden solcher Silikonkörper mit Polyetherdiolen. Eine weitere Möglichkeit ist die Hydrosilylierung von Polyethermonoallylethern an hydrido-funktionalisierte Silikonöle. Durch Hydrosilylierung an Silikonmonomere wie  $M^H_2$  oder  $D^H_m$  (nach gängiger Silikonnomenklatur: Encyclopedia of Polymerscience and Engineering 2. Ed., Bd. 15, S. 206 f.; H = Hydrido-funktionalisiert) und anschließender Äquilibrierung mit einem Silikonkörper oder Copolymerisation, beispielsweise mit  $D_4$ , kann das Ziel ebenfalls erreicht werden. Diese und weitere

15 20 Silikon-Polyether-Block-Copolymere sind nach Vorschriften in J. B. Plumb et al. „Block Copolymers“ Applied Science Pub., 1973, S. 306 ff. darstellbar.

Aziridinoverbindungen können aus den Blockcopolymeren, beispielsweise über Chloroxalate oder Chlorformiate hergestellt werden, wobei in manchen Fällen aus den Chloroxalaten oder -formiaten intermediär aktivierte Amide, wie Imidazolide hergestellt werden. Als Aziridinokomponente kommen beispielsweise Aziridinoethanol (Acros) oder andere hydroxy- oder aminofunktionelle Aziridinoverbindungen in Frage.

Neben diesen Methoden zur Synthese von Aziridinoverbindungen finden sich in den folgenden Monographien sowie in den darin zitierten Literaturstellen eine Vielzahl von möglichen Synthesevarianten zum Aufbau und zur Derivatisierung oder Modifizierung von Aziridinoverbindungen. Die bevorzugten Vertreter der

- 14 -

Aziridinosilikone sowie nötigenfalls deren Vorstufen sind nach den dort beschriebenen Vorgehensweisen darstellbar, wobei einige dieser Methoden vom Fachmann sinnvoll anzupassen sind: R.C. Elderfield, „Heterocyclic Compounds“ Vol. 1, S. 61-77 Wiley 1950; Houben-Weyl „Methoden der Organischen Chemie“,

5 Bd. XI/2 S. 223-264, Thieme 1958; O.C. Dermer, G.E. Ham, „Ethylenimine and other Aziridines“, insbesondere S. 106-205 sowie S. 340-393, Academic Press 1969; Houben-Weyl „Methoden der Organischen Chemie“, Bd. E16c S. 370-667, Thieme 1992; Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry 5<sup>th</sup> Ed. Vol. A3 S. 239-243.

10

Weiterhin sind Gegenstand der Erfindung härtbare Massen auf der Basis der erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinoblockcopolymeren, insbesondere zweikomponentige Dentalmassen, wobei diese nach der Mischung der Komponenten, jeweils bezogen auf 100 Masseteile, enthalten:

15

(A) 30 bis 97, bevorzugt 40 bis 89, besonders bevorzugt 45 bis 80,5 Masseteile von mindestens einem N-Alkylaziridinoblockcopolymer mit Molmassen im Bereich von 500 bis 50.000 g/Mol und Aziridinoäquivalentmassen im Bereich von 250 bis 25.000 g/Äquivalent

20 (B) 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1,5 bis 3 Masseteile von Startersubstanzen, die geeignet sind, die Aushärtung der N-Alkylaziridinoblockcopolymeren zu bewirken,

(C) 1 bis 35, bevorzugt 5 bis 25, besonders bevorzugt 8 bis 20 Masseteile von organischen Verdünnungsmitteln,

25 (D) 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 40, besonders bevorzugt 10 bis 30 Masseteile von Modifikatoren, einschließlich Füllstoffen, Farbstoffen, Pigmenten, Thixotropiemitteln, Fließverbesserern, polymeren Eindickern, oberflächenaktiven Substanzen, Geruchsstoffen und Geschmacksstoffen.

30 Die durch homogene Mischung der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente erzeugte Zubereitung besitzt beispielsweise eine Verarbeitungszeit bei Raumtemperatur zwischen 0,5 bis 10 Minuten und die so

- 15 -

hergestellte Zubereitung härtet beispielsweise in einem Temperaturbereich von 23 bis 36° C innerhalb einer Zeitspanne von einer bis 20 Minuten zu einer elastisch deformierbaren Masse mit einer Shore A-Härte von mindestens 20 aus.

5 Im Falle von zweikomponentigen Massen werden die Bestandteile (A) bis (D) vor der Mischung auf die Basis- und die Katalysatorkomponente so aufgeteilt, dass der Bestandteil (A) vollständig in der Basiskomponente und der Bestandteil (B) vollständig in der Katalysatorkomponente enthalten ist. Die Bestandteile (C) und (D) können anteilig in den Komponenten vorliegen.

10

Das Mischungsverhältnis kann in einem weiten Bereich über die Zusammensetzung der beiden Komponenten eingestellt werden, wobei sich Mischungsverhältnisse von Katalysator- zu Basiskomponente von 1 : 1 bis 1 : 5 als besonders praktikabel erwiesen haben.

15

Die Anteile der einzelnen Bestandteile (A) bis (D) sind innerhalb der angegebenen Grenzen so einzustellen, dass eine günstige Verarbeitbarkeit hinsichtlich Mischungsverhältnis und Fließverhalten gewährleistet ist und die Kriterien für die gewünschte Verarbeitungszeit, die Aushärtungszeit und die mechanischen

20 Eigenschaften der ausgehärteten Masse eingehalten werden.

Bestandteil (A) enthält die erfindungsgemäßen N-Alkylaziridinoblockcopolymere. Die Verwendung von Gemischen von N-Alkylaziridinoblockcopolymeren mit unterschiedlichen Molmassen und Aziridinoäquivalentmassen ist möglich und wird 25 zur Einstellung der Eigenschaften der Massen genutzt.

Zur Einstellung der gewünschten mechanischen Eigenschaften der ausgehärteten Massen können die erfindungsgemäßen Zubereitungen Verbindungen mit Polyetherstruktur ohne Silikonblöcke und mit mindestens einer und bevorzugt zwei 30 N-Alkylaziridinogruppen enthalten.

- 16 -

Diese zusätzlich verwendbaren N-Alkylaziridinopolyether können Aziridinoäquivalentmassen von 250 bis 10000 g / Äquivalent besitzen, wobei die Polyether-Grundkörper Homopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetrahydrofuran, statistische Co- und Terpolymere der genannten Monomeren und 5 bzw. oder Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid sein können.

Als Startersubstanz gemäß Bestandteil (B) der gemischten Zubereitung kommen eine Reihe von Verbindungen in Betracht, wenn sie die Kriterien hinsichtlich Abbindegeschwindigkeit und resultierenden Elastomereigenschaften erfüllen.

10

So sind für die Verwendung in zweikomponentigen Abformmassen, die auf den vorstehend beschriebenen Polyetherderivaten beruhen, solche Startersubstanzen geeignet, die eine Aushärtung der gemischten Zubereitung in einem Zeitraum von 1 bis 20 Minuten zu einem elastischen Festkörper ermöglicht, wobei dieser Festkörper 15 die Anforderungen an eine elastische Abformmasse gemäß DIN / EN 2482 erfüllt und eine Shore A-Härte (DIN 53505) von mindestens 20 nach 24 Stunden Lagerzeit besitzt.

Als Starter der Katalysatorkomponente können viele der bekannten Starter 20 eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise verwendet man solche Starter bzw. Startersysteme, die eine einfache Einstellung des Aushärtungsverlaufs zulassen, keine Nebenwirkungen erzeugen und die reproduzierbare Erreichung der erforderlichen Niveaus der mechanischen Eigenschaften ermöglichen.

25 In der DE-C-914 325 wird die Verwendung von Oxonium-, Ammonium- und Sulfoniumsalzen als Startersubstanzen vorgeschlagen.

Eine zusammenfassende Darstellung der für die Aushärtung von N-Alkylaziridinoverbindungen verwendeten Startersubstanzen ist in O. C. DERMER, 30 G. E. HAM, „Ethylenimine and other Aziridines“ Academic Press (1969) enthalten.

Als prinzipiell geeignete Polymerisationsauslöser haben sich demnach eine große Anzahl von Verbindungsklassen und Verbindungen erwiesen. In der praktischen Anwendung der kationischen Polymerisation von Aziridinopolyethern ist es aber sehr schwierig, den gewünschten Abbindeverlauf mit ausreichend langer  
5 Verarbeitungszeit und schneller Endaushärtung einzustellen. Dieses Ziel kann durch die Verwendung von speziellen Trisalkylsulfoniumsalzen erreicht werden, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 110 429 beschrieben sind.

Unter Verwendung von speziellen Trisalkylsulfoniumsalzen sind die Kriterien der die  
10 Härtungsgeschwindigkeit und der Eigenschaften des elastischen Festkörpers prinzipiell erreichbar.

In der Patentanmeldung DE-100 18 918 werden Starter beschrieben, die der Katalysatorkomponente einen lediglich geringen Säuregrad verleihen und die eine  
15 gut einstellbare, relativ lange Verarbeitungszeit nach erfolgter Mischung von Basiskomponente und Katalysatorkomponente ermöglichen.

Startersysteme dieses Typs sind geeignet, die erfindungsgemäßen Basispasten in der notwendigen Geschwindigkeit auszuhärten. Durch ihre Verwendung sind die  
20 gewünschten Eigenschaften des elastischen Festkörpers erreichbar.

Die Patentanmeldung DE-19942459 beschreibt Elastomermassen mit verbesserter Katalysatorkomponente, die sich durch eine erhöhte Dehnbarkeit auszeichnen. Gemäß dieser Erfindung werden Borsäurekomplexe als Starter eingesetzt. Diese  
25 Starter haben sich für die Aushärtung der N-Alkylaziridinopolyether gemäß vorliegender Erfindung besonders bewährt und werden mit Vorteilen gegenüber anderen Startersystemen eingesetzt.

- 18 -

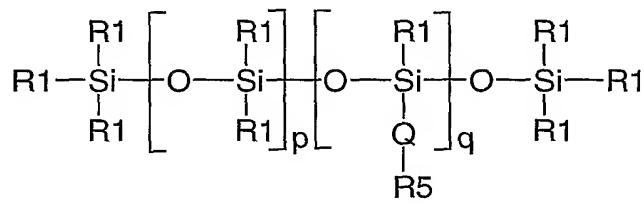
Als organisches Verdünnungsmittel entsprechend Bestandteil (C) werden Polyetherpolyole, wie Polypropylenglykole oder Mischpolyetherole mit Tetrahydrofuran- und/oder Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten, Polyesterpolyole, wie Polycaprolactondiole und Polycaprolactontriole, 5 Polycarbonatdiole, aliphatische Ester, Öle, Fette, Wachse, aliphatische Kohlenwasserstoffe, araliphatische Kohlenwasserstoffe sowie ein- oder mehrfunktionelle Ester von mehrwertigen Säuren, wie Phthalsäure oder Zitronensäure oder Ester oder Amide von Alkylsulfonsäuren und Arylsulfonsäuren verwendet.

10

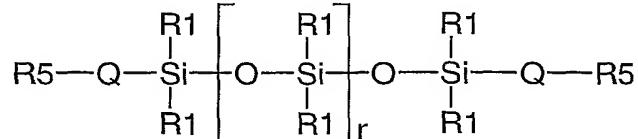
Weiterhin sind flüssige Organosiloxane, wie Polydimethylsiloxane unterschiedlicher Kettenlänge einsetzbar.

15

Weitere gemäß diesem Bestandteil einzusetzende Verbindungen genügen den nachfolgenden allgemeinen Strukturen:



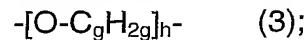
und / oder



20

wobei bedeuten:

Q = eine  $\alpha, \omega$ -radikalische Polyetherkette der Formel (3):



R5 = OH, OR1, O-C(O)-R1, O-C(O)-NHR1;

25

g = 2 bis 20, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 7;

- 19 -

h = 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500, besonders bevorzugt 1 bis 200;

a = 0 oder 1;

f = eine ganze Zahl von 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 100, besonders bevorzugt 1 bis 50;

5 n = eine ganze Zahl von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 1 bis 3;

p = eine ganze Zahl von 1 bis 1000, bevorzugt 3 bis 500;

q = eine ganze Zahl von 1 bis 50, bevorzugt 3 bis 10;

r = eine ganze Zahl von 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500.

10 In Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren kann die Polydispersität der Polyetherblöcke 1,1 bis 20 und bevorzugt 2 bis 10 betragen.

Der Polyetherblock kann ein Homopolymer, ein Copolymer oder auch ein Terpolymer sein. Die Mischpolymerisate können alternierend oder statistisch 15 aufgebaut sein bzw. alternierende und statistische Mischpolyetherblöcke besitzen, die ggf. mit Homopolymer-Polyetherblöcken verbunden sind.

Bevorzugte Polyetherblöcke sind Polytetrahydrofuran, Polypropylenoxid, statistische Copolymere aus Ethylenoxid und Tetrahydrofuran, aus Propylenoxid und 20 Tetrahydrofuran, aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid und statistische Terpolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Tetrahydrofuran.

Der Katalysatorkomponente wie auch der Basiskomponente können Modifikatoren, 25 entsprechend dem Bestandteil (D) in einem weiten Konzentrationsbereich zugesetzt werden.

Diese Modifikatoren sind meist feinteilige Füllstoffe, wie Alumosilikate, Fällungskieselsäuren, Quarzmehl, Wollastonit, Glimmermehl und Diatomeenerde, 30 sowie Farbstoffe und Pigmente, deren Zusatz eine bessere Beurteilung der Mischgüte ermöglicht und die Verwechslungsgefahr vermindert, Thixotropiemittel, wie feindisperse Kieselsäuren und andere das Fließverhalten beeinflussende

- 20 -

Zusätze, wie polymere Eindicker, weiterhin oberflächenaktive Substanzen zur Einstellung des Anfließverhaltens sowie Geruchsstoffe und Geschmacksstoffe.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente für das Verkleben von Substraten, für das Abdichten, das Beschichten und das Vergießen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Massen sind besonders geeignet als dentale Abformmassen, Bissregistriermassen, Modellmaterialien, provisorische Verschlussmassen, Materialien zur Herstellung von provisorischen Kronen und Brücken sowie Dubliermassen.

Dabei kann die Dosierung der beiden Komponenten nach Sicht, wie über Stranglängenvergleich, nach Gewicht, über vordosierte Packungseinheiten und nachfolgende Handanmischung, aus Doppelkammerkartuschen mit statischem Mischrohr oder mittels Volumendosieranlagen mit nachgeschaltetem statischem oder dynamischem Mischer erfolgen.

Zur Erzielung optimaler Ergebnisse ist eine hohe Mischgüte erforderlich. Dagegen ist die Toleranz des Mischungsverhältnisses im allgemeinen relativ groß und kann beispielsweise bei einem vorgegebenen Verhältnis von Katalysatorkomponente zu Basiskomponente von 1 : 5 den Bereich 0,8 bis 1,2 : 5 umfassen, ohne dass einsatzbeschränkende Eigenschaftsänderungen feststellbar sind.

Gegenstand der Erfindung sind auch Behältnisse und Mischvorrichtungen, enthaltend die aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellten Massen, insbesondere Dentalmassen, wie Kartuschen, Beutel, Abformlöffel, statische und dynamische Mischer bzw. Mischgeräte.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne dass sie durch diese beschränkt werden soll.

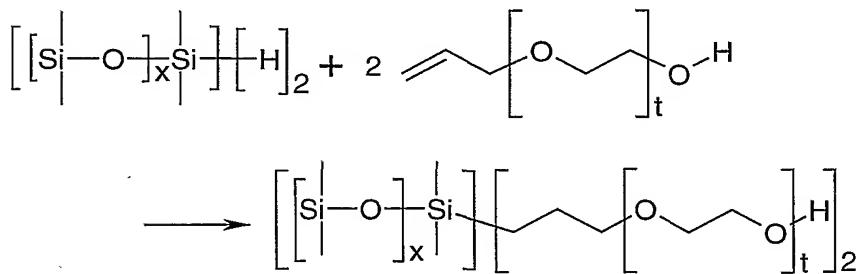
- 21 -

Beispiele:

Synthesebeispiel 1

Darstellung eines Polyether-Silicon-Polyether-Block-Copolymers aus einem H-

5 terminierten Silikonöl und einem Polyethylenglykol-mono-allylether



100 g eines Silikonöls DMS-H21 (Gelest) [ $M = 6000$ ; 0,017 Mol] werden mit 50 ml Toluol, 5 mg Hexachloroplatinsäure in i-Propanol und 15 g Polyethylenglykol-mono-

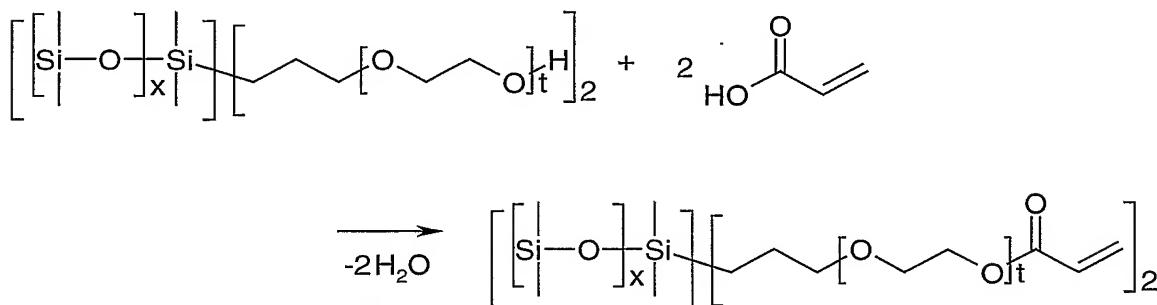
10 allylether (Clariant) [ $M = 450$ ; 0,034 Mol] versetzt. Die Mischung wird auf 50° C erhitzt, nach einigen Stunden wird die Temperatur auf 70° C erhöht und solange bei 70° C gehalten, bis die Umsatzkontrolle mittels IR-Spektroskopie das Verschwinden der C=C-Doppelbindung anzeigt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung verbleiben 110 g eines klaren, farblosen Triblock-Polymers mit der OH-Zahl 16,3.

15

- 22 -

Synthesebeispiel 2

Darstellung eines Acrylat-terminierten Polyether-Silikon-Polyether Blockcopolymers aus dem entsprechenden Blockcopolymer-diol



5

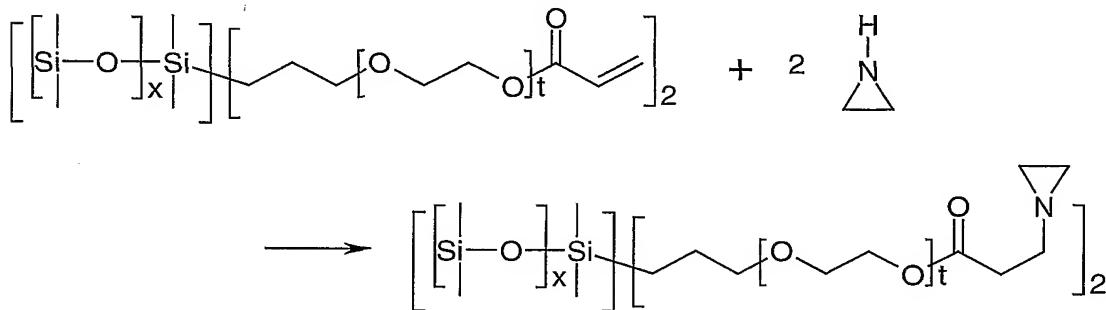
100 g eines Silikonöls aus Synthesebeispiel 1 [OHZ = 16,3; M = 6900; 0,0145 Mol] werden stabilisiert und mit 200 ml Cyclohexan und 4,18 g Acrylsäure [M = 72,06; 0,058 Mol] versetzt. Die Reaktionsmischung wird am Rückfluss gekocht, bis sich kein weiteres Wasser mehr abscheidet und der Rücklauf wasserklar kondensiert.

10 Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung verbleiben 98 g eines klaren, farblosen Acrylat-Blockcopolymers.

- 23 -

Synthesebeispiel 3

Darstellung eines Aziridino-Block-Copolymers aus einem Acrylat-terminierten  
Polyether-Silikon-Polyether-Blockcopolymer



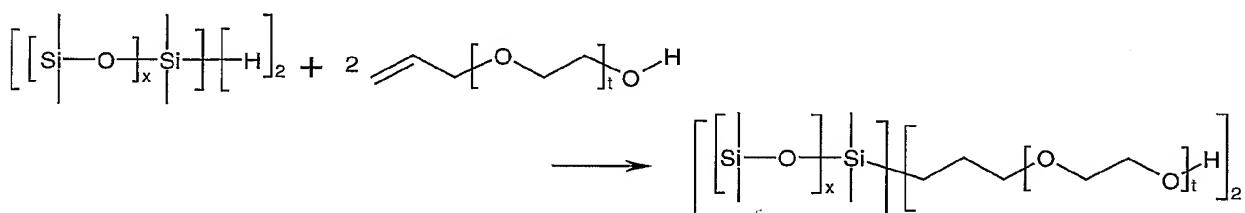
100 g eines Silikonöls aus Synthesebeispiel 2 [ $M = 7000$ ; 0,0143 Mol] werden mit 50 ml Toluol versetzt. Bei  $30^\circ C$  tropft man 1,3 g Aziridin [ $M = 43,07$ ; 0,029 Mol] zu. Die Mischung wird auf  $50^\circ C$  erhitzt, nach fünf Stunden wird auf  $100^\circ C$  erhöht und solange bei  $100^\circ C$  gehalten, bis die Umsatzkontrolle mittels IR-Spektroskopie das Verschwinden der Doppelbindung anzeigt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung verbleiben 100 g eines klaren, farblosen Aziridinosilikons.

10

- 24 -

## Synthesebeispiel 4:

Darstellung eines Polyether-Silicon-Polyether-Block-Copolymers aus einem H-terminierten Silikonöl und einem Polyethylenglykol-mono-allylether



5

100 g eines Silikonöls Modifier 705 (Hanse Chemie) [ $M = 12500$ ; 0,08 Mol] werden mit 50 ml Toluol, 5 mg Hexachloroplatinsäure in i-Propanol und 5,6 g Polyethylenglykol-mono-allylether (Clariant) [ $M = 350$ ; 0,016 Mol] versetzt. Die Mischung wird auf 50° C erhitzt, nach fünf Stunden wird auf 70° C erhöht und solange bei 70° C gehalten, bis die Umsatzkontrolle mittels IR-Spektroskopie das Verschwinden der Doppelbindung anzeigt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung verbleiben 102 g eines klaren, farblosen Triblock-Polymers mit der OH-Zahl 8,5.

15

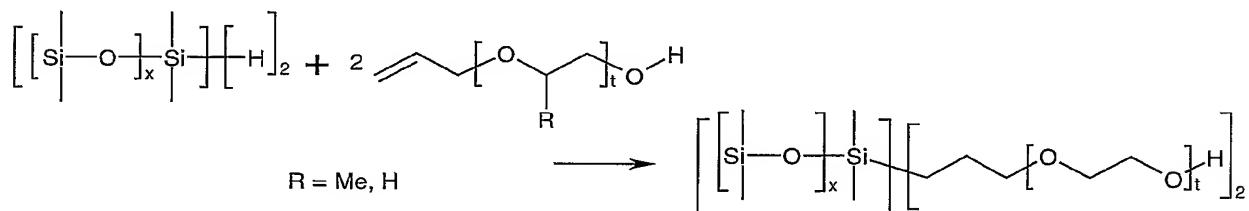
Die Umsetzung in das Aziridinoderivat erfolgte nach Beispiel 13 der US-PS-34 53 242.

- 25 -

Synthesebeispiel 5:

Darstellung eines Polyether-Silicon-Polyether-Block-Copolymers aus einem H-terminierten Silikonöl und einem Poly(ethylenglykol-co-propylenglykol)-mono-allyl-ether

5



100 g eines Silikonöls DMS-H21 (Gelest) [ $M = 6000; 0,017 \text{ Mol}$ ] werden mit 50 ml Toluol, 5 mg Hexachloroplatinsäure in i-Propanol und 68 g Unisafe PKA-5013

10 (NOF) [ $M = 2000; 0,034 \text{ Mol}$ ] versetzt. Die Mischung wird auf 50° C erhitzt, nach fünf Stunden wird auf 70° C erhöht und solange bei 70° C gehalten, bis die Umsatzkontrolle mittels IR-Spektroskopie das Verschwinden der Doppelbindung anzeigt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung verbleiben 165 g eines leicht trüben, farblosen Triblock-Polymers mit der OH-Zahl 11,2.

15

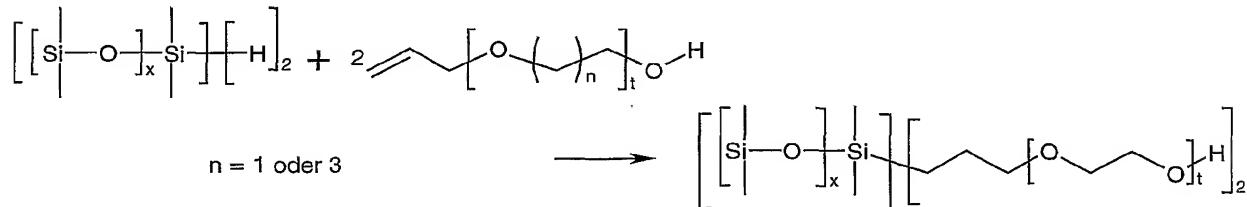
Die Umsetzung in das Aziridinoderivat erfolgte nach Beispiel 13 der US-PS-34 53 242.

- 26 -

Synthesebeispiel 6:

Darstellung eines Polyether-Silicon-Polyether-Block-Copolymers aus einem H-terminierten Silikonöl und einem Poly(ethylenglykol-co-tetramethylethylenglykol)-mono-allyl-ether

5



100 g eines Silikonöls DMS-H21 (Gelest) [ $M = 6000; 0,017 \text{ Mol}$ ] werden mit 50 ml Toluol, 5 mg Hexachloroplatinsäure in i-Propanol und 81,6 g Unisafe PKA-7302  
 10 (NOF) [ $M = 2400; 0,034 \text{ Mol}$ ] versetzt. Die Mischung wird auf  $50^\circ \text{ C}$  erhitzt, nach fünf Stunden wird auf  $70^\circ \text{ C}$  erhöht und solange bei  $70^\circ \text{ C}$  gehalten, bis die Umsatzkontrolle mittels IR-Spektroskopie das Verschwinden der Doppelbindung anzeigt. Nach üblicher Aufarbeitung und Produktisolierung verbleiben 178 g eines leicht trüben, farblosen Triblock-Polymers mit der OH-Zahl 10,4.

15

Die Umsetzung in das Aziridinoderivat erfolgte nach Beispiel 13 der US-PS-34 53 242.

- 27 -

### Herstellungsbeispiele Dentalmassen

Die nachfolgend beschriebenen Katalysatorkomponenten wurden im 100 g-Maßstab hergestellt. Die Herstellung der Basiskomponenten, die in Tabelle 1 beschrieben  
5 sind, erfolgte im 500 g-Maßstab.

### Anwendungsbeispiele

#### Herstellung der Katalysatorkomponenten

10 Anwendungsbeispiel 1 (K1)

In einem Laborkneter wurden 44 g Acetyltributylcitrat gemäß Bestandteil (C) vorgelegt und 20 g  $\beta$ -(S-Lauryl-S-ethylsulfonium)butyronitrilfluoroborat gemäß Bestandteil (B) (s. US-41 67 618) eingelöst. In diese Mischung wurden 12 g Diatomeenerde und 24 g pyrogene Kieselsäure (HDK H 2000, Fa. Wacker), beide 15 gemäß Bestandteil (D) eingearbeitet.

Anwendungsbeispiel 2 (K2)

In einem Laborkneter wurden 61,1 g eines Poly(-ethylen, -propylen)glykols gemäß Bestandteil (C) mit einer Molmasse von 3400 g / Mol vorgelegt und schrittweise 21 g 20 einer hydrophobierten Fällungskieselsäure gemäß Bestandteil (D) (Sipernat D 17, Fa. Degussa) zugegeben.

9,9 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat gemäß Bestandteil (B) wurden in 5 g destilliertem Wasser gelöst und der pastenförmigen Mischung zugesetzt. Nach 25 Homogenisierung erfolgte die Zugabe einer Paste bestehend aus 2 g Zinkoxid gemäß Bestandteil (B) und 1 g Poly(-ethylen, -propylen)glykol gemäß Bestandteil (C) mit einer Molmasse von 3400 g / Mol. Die Paste wurde nach der letzten Zugabe noch eine Stunde geknetet.

- 28 -

Anwendungsbeispiel 3 (K3)

In einem Laborkneter wurden 19 g hydrophobierte Fällungskieselsäure gemäß Bestandteil (D) (Sipernat D 17, Fa. Degussa) in 31 g eines Polypropylenoxid-diol

gemäß Bestandteil (C) mit einer Molmasse von 2000 g / Mol eingearbeitet. Dieser

5 pastenförmigen Mischung wurde die Lösung einer Komplexverbindung gemäß Bestandteil (B), hergestellt aus 3,6 g Borsäure und 17 g Salicylalkohol, in 29,4 g Polypropylenoxiddiol gemäß Bestandteil (C) zugegeben und die Paste eine Stunde geknetet.

10 In Tabelle 2 sind die Mischungen zusammengestellt, die unter Verwendung der beschriebenen Katalysatorkomponenten und der in Tabelle 1 beschriebenen Basiskomponenten im jeweils angegebenen Gewichtsverhältnis untersucht wurden.

15 Die angegebenen Mischungen wurden durch Anspateln auf den Mischblock innerhalb von 30 Sekunden zubereitet und zur Bestimmung der in Tabelle 2 zusammengestellten Eigenschaften eingesetzt.

- 29 -

Tabelle 1

## Zusammensetzung der Basiskomponenten

Verbindung	gemäß Bestandteil	Gew.-%					
		B1	B2	B3	B4	B5	B6
N-Alkylaziridinoblockcopolymer gemäß Synthesebeispiel 3	(A)	59,3	-	-	-	-	8,3
N-Alkylaziridinoblockcopolymer gemäß Synthesebeispiel 4	(A)	-	63,2	-	-	50,1	55,1
N-Alkylaziridinoblockcopolymer gemäß Synthesebeispiel 5	(A)	-	-	-	57,6	-	-
N-Alkylaziridinoblockcopolymer gemäß Synthesebeispiel 6	(A)	-	-	54,3	-	9,8	-
Dimethylsiloxan AK 50 mit einer Viskosität von 50 mPas	(C)	10,1	4,1	-	-	4,9	10,0
Dimethylsiloxan AK 5000 mit einer Viskosität von 5000 mPas	(C)	6,3	5,7	-	-	9,2	2,8
Quarzpulver (Silbond TST 600, Frechen)	(D)	-	-	25,7	34,8	24,8	
Diatomeenerde	(D)	24,3	27,0	10,0	-	-	23,0
Silikon-Polyether-Blockpolymer (Silwet L 7280, Fa. Witco)	(C)	-	-	1,8	2,6	1,2	0,8
Dibenzyltoluol	(C)	-	-	2,0	5,0	-	-
Gemisch aus Bisaziridinopolyethern mit einer mittleren Iminoäquivalentmasse von 3100, hergestellt aus einem Polyetherdiol, das aus Ethylenoxid- und Tetrahydrofuran-Einheiten im Molverhältnis 1 : 3,5 besteht, mit einem Gehalt an cyclischen Polyethern von 0,27 %	-	-	-	6,2	-	-	-

- 30 -

Die erfindungsgemäßen Basiskomponenten gemäß Tabelle 1 zeichneten sich durch eine sehr gute Lagerbeständigkeit aus.

So ließen sich die bei 36° C über eine Zeitraum von 9 Monaten eingelagerten  
5 Proben noch einwandfrei mit den angegebenen Katalysatorkomponenten verarbeiten und ergaben mechanische Kennwerte des Elastomerfestkörpers, die um weniger als 15 % von den Werten abwichen, die zu Beginn der Einlagerung gemessen wurden.

-31-

Tabelle 2: Erfindungsgemäß Massen unter Verwendung der Katalysatorkomponenten 1 bis 3 und von Basiskomponenten gemäß Tabelle 1 sowie ermittelte Eigenschaften

	Verwendungsbeispiele Nr.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Katalysatorkomponente (K)	K1	K2	K1	K2	K2	K1	K1	K2	K3
Basiskomponente (B)	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B2	B3	B3
Mischungsverhältnis (nach Gewicht) K : B	1 : 4,5	1 : 5,0	1 : 5,1	1 : 5,0	1 : 4,7	1 : 5,0	1 : 4,5	1 : 5,0	1 : 4,3
Verarbeitungszeit bei 23°C a) [Minuten]	2,3	2,7	1,3	3,0	1,7	1,5	2,0	1,9	1,4
Aushärtungsende bei 23°C b) [Minuten]	7,2	8,3	4,9	8,1	4,7	4,2	6,9	5,7	7,9
Reißdehnung [%] a)	71	87	102	81	58	99	79	91	125
Reißfestigkeit [MPa] a)	0,81	0,79	0,94	1,01	0,74	1,07	0,99	0,95	0,98
Shore A-Härte nach 24 h gemäß DIN 53505	44	45	49	47	39	36	35	38	33

a) gemäß DIN / EN 4823

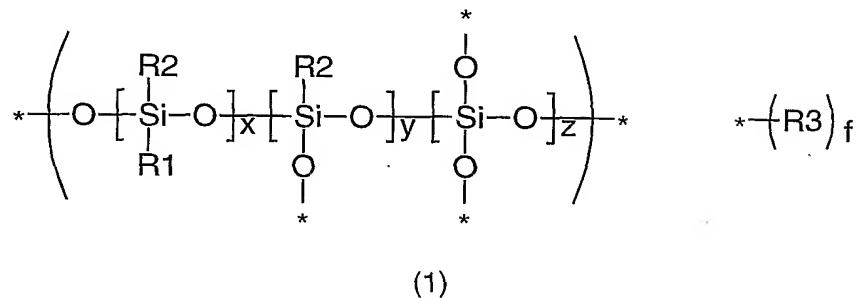
b) Als Aushärtungsende wird der Zeitpunkt definiert, bei dem ein elastischer Festkörper vorliegt, der keine Oberflächenklebrigkeit besitzt

- 32 -

Alle Mischungen der erfindungsgemäßen Verwendungsbeispiele 1 bis 9 (Tabelle 2) erfüllten die Anforderungen an eine elastische Abformmasse und führten zu Formkörpern, die nach einer Lagerzeit bei Raumtemperatur von 24 Stunden eine Shore A-Härte (s. Tabelle 2) deutlich über 20 besaßen.

Patentansprüche

1. N-Alkylaziridinoblockcopolymere der Struktur:



wobei bedeuten:

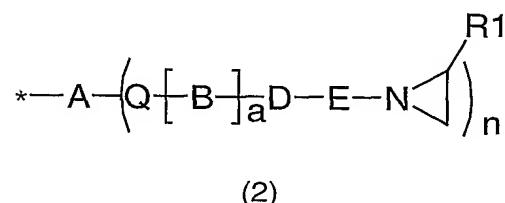
R1 = H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkinyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Alkaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Aralkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl und diese Reste teilweise, ganz oder gemischt mit Cl oder F substituiert sein können und/oder 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten können;

R2 = einen Rest aus der Gruppe R1 und/oder R4;

R3 = SiR<sub>1</sub><sub>3</sub> oder SiR<sub>1</sub><sub>2</sub>R4

15 mit:

R4 = ein Vertreter der allgemeinen Formel (2):



worin:

20 A = ein (n + 1)-fach radikalischer gesättigter, ungesättigter oder aromatischer, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S enthalten kann und 1 bis 18 Kohlenstoffatome umfasst;

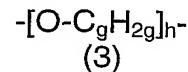
B = ein Vertreter der Gruppe: O, S, NR1;

25 D = ein Vertreter der Gruppe: C(O)O, C(O)NR1, C(O), C(S)NR1, CH<sub>2</sub>;

- 34 -

E = ein 2-fach radikalischer gesättigter oder ungesättigter, linearer, verzweigter oder cyclischer Kohlenwasserstoffrest, der 0 bis 5 Heteroatome aus der Gruppe O, N, S, enthalten kann und 0 bis 18 Kohlenstoffatome umfasst;

5 Q = eine  $\alpha$ ,  $\omega$ -radikalische Polyetherkette der allgemeinen Formel (3):



10

wobei bedeuten:

g = 2 bis 20;

h = 1 bis 1000;

15 a = 0 oder 1;

f = eine ganze Zahl von 2 bis 1000;

n = eine ganze Zahl von 1 bis 10;

sowie

x, y, z: jeweils entweder 0 oder ganze Zahlen darstellen, deren Summe  
zwischen 1 und 10.000 liegen soll,

mit den Einschränkungen, dass, wenn x größer 0 ist, y oder z kleiner oder gleich x sein soll.

25 2. N-Alkylaziridinoblockcopolymere nach Anspruch 1, wobei diese mindestens zwei und bis zu 10 N-Alkylaziridinogruppen pro Molekül enthalten.

- 35 -

3. Härtbare Massen auf der Basis von N-Alkylaziridinoblockcopolymeren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei diese nach der Mischung der Komponenten, jeweils bezogen auf 100 Masseteile, enthalten:

5 (A) 30 bis 97 Masseteile von mindestens einem N-Alkylaziridinoblockcopolymer mit Molmassen im Bereich von 500 bis 10 50.000 g / Mol und Aziridinoäquivalentmassen im Bereich von 250 bis 25.000 g / Äquivalent,

(B) 1 bis 10 Masseteile von Startersubstanzen, die geeignet sind, die Aushärtung der N-Alkylaziridinoblockcopolymeren zu bewirken,

(C) 1 bis 35 Masseteile von organischen Verdünnungsmitteln,

(D) 1 bis 50 Masseteile von Modifikatoren.

4. Zweikomponentige Dentalmassen, enthaltend N-

15 Alkylaziridinoblockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, bestehend aus einer Basiskomponente und einer Katalysatorkomponente, wobei die durch homogene Mischung der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente erzeugte Zubereitung eine Verarbeitungszeit bei Raumtemperatur zwischen 0,5 bis 10 Minuten besitzt und die Zubereitung in 20 einem Temperaturbereich von 23 bis 36° C innerhalb einer Zeitspanne von einer bis 20 Minuten zu einer elastisch deformierbaren Masse mit einer Shore A-Härte von mindestens 20 aushärtet.

25 5. Verwendung der N-Alkylaziridinoblockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 für die Herstellung von härtbaren Massen.

6. Verwendung der N-Alkylaziridinoblockcopolymere gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2 für die Herstellung von Dentalmassen.

- 36 -

7. Verwendung der Massen nach einem der Ansprüche 3 und 4 zum Verkleben, Beschichten oder Vergießen von Substraten sowie im Dentalbereich, insbesondere als dentale Abformmassen, Bissregistriermassen, Modellmaterialien, provisorische Verschlussmassen, Materialien zur Herstellung von provisorischen Kronen und Brücken sowie Dubliermassen.
- 5
8. Behältnis, enthaltend mindestens eine Masse nach mindestens einem der Ansprüche 3 und 4.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
nal Application No  
PCT/EP 01/06141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08G77/46 C08G77/388 A61K6/10 A61K6/093 C08L83/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08G C08L A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 237 (C-305), 24 September 1985 (1985-09-24) & JP 60 094486 A (DAINIPPON INSATSU KK; OTHERS: 01), 27 May 1985 (1985-05-27) abstract	1
A	& DATABASE WPI/DERWENT 'Online! An 1985-163004, abstract ---	1
P, A	WO 00 47165 A (ENGELBRECHT JUERGEN ; S & C POLYMER SILICON UND COMP (DE)) 17 August 2000 (2000-08-17) claims 1,8,12 ---	1 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## ° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 August 2001

04/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Depijper, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte  
nal Application No  
PCT/EP 01/06141

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 159 600 A (NATHANIEL L. WATKINS JR.) 1 December 1964 (1964-12-01) claim 1 column 1, line 52 - line 62 column 3, line 27 -column 4, line 2 -----	1
A	EP 0 982 041 A (MEDTRONIC AVE INC) 1 March 2000 (2000-03-01) claim 1 -----	1
A	US 5 569 691 A (GUGGENBERGER RAINER ET AL) 29 October 1996 (1996-10-29) claims 1,12,13 column 5, line 52 -column 6, line 1 -----	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

PCT/EP 01/06141

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 60094486	A 27-05-1985	JP 1036876 B JP 1551614 C		02-08-1989 23-03-1990
WO 0047165	A 17-08-2000	DE 19921948 A AU 2908900 A AU 3279200 A DE 19934117 A WO 0047164 A AU 3818400 A DE 19934116 A WO 0059451 A		10-08-2000 29-08-2000 29-08-2000 10-08-2000 17-08-2000 23-10-2000 19-10-2000 12-10-2000
US 3159600	A 01-12-1964	NONE		
EP 0982041	A 01-03-2000	US 6248127 B		19-06-2001
US 5569691	A 29-10-1996	DE 4306997 A AT 193719 T CN 1096039 A,B DE 59409390 D EP 0613926 A JP 7003142 A		08-09-1994 15-06-2000 07-12-1994 13-07-2000 07-09-1994 06-01-1995

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06141

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08G77/46 C08G77/388 A61K6/10 A61K6/093 C08L83/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C08G C08L A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 237 (C-305), 24. September 1985 (1985-09-24) & JP 60 094486 A (DAINIPPON INSATSU KK; OTHERS: 01), 27. Mai 1985 (1985-05-27) Zusammenfassung & DATABASE WPI/DERWENT 'Online' An 1985-163004, Zusammenfassung ---	1
A	WO 00 47165 A (ENGELBRECHT JUERGEN ; S & C POLYMER SILICON UND COMP (DE)) 17. August 2000 (2000-08-17) Ansprüche 1,8,12 ---	1
P,A	---	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. August 2001	04/09/2001
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Depijper, R

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/06141

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 159 600 A (NATHANIEL L. WATKINS JR.) 1. Dezember 1964 (1964-12-01) Anspruch 1 Spalte 1, Zeile 52 - Zeile 62 Spalte 3, Zeile 27 - Spalte 4, Zeile 2 ----	1
A	EP 0 982 041 A (MEDTRONIC AVE INC) 1. März 2000 (2000-03-01) Anspruch 1 ----	1
A	US 5 569 691 A (GUGGENBERGER RAINER ET AL) 29. Oktober 1996 (1996-10-29) Ansprüche 1,12,13 Spalte 5, Zeile 52 - Spalte 6, Zeile 1 -----	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interne Nummer des Aktenzeichens

PCT/EP 01/06141

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 60094486 A	27-05-1985	JP	1036876 B	02-08-1989
		JP	1551614 C	23-03-1990
WO 0047165 A	17-08-2000	DE	19921948 A	10-08-2000
		AU	2908900 A	29-08-2000
		AU	3279200 A	29-08-2000
		DE	19934117 A	10-08-2000
		WO	0047164 A	17-08-2000
		AU	3818400 A	23-10-2000
		DE	19934116 A	19-10-2000
		WO	0059451 A	12-10-2000
US 3159600 A	01-12-1964	KEINE		
EP 0982041 A	01-03-2000	US	6248127 B	19-06-2001
US 5569691 A	29-10-1996	DE	4306997 A	08-09-1994
		AT	193719 T	15-06-2000
		CN	1096039 A, B	07-12-1994
		DE	59409390 D	13-07-2000
		EP	0613926 A	07-09-1994
		JP	7003142 A	06-01-1995